第36卷 第2期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.2
2016年4月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Apr. 2016

微量Cl^-和温度对7150-T76铝合金电化学腐蚀性能的影响

孙擎擎[1,2,3] 周文辉[1] 谢跃煌[2] 董朋轩[2] 陈康华[2] 陈启元[1]

1. 中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室 长沙 410083;
2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083;
3. Purdue University School of Chemical Engineering West Lafayette 47906

摘要：利用开路电位、循环极化法和腐蚀形貌表征研究了微量Cl^-与温度对7150-T76超高强度铝合金电化学腐蚀性能的影响。结果表明：低温低Cl^-浓度的溶液中，铝合金主要发生点蚀；温度升高、Cl^-浓度增大，晶间腐蚀的倾向逐渐变大。微量Cl^-(20 mmol/L) 致使开路电位 (OCP) 显著负移；温度升高OCP逐渐降低，且在60~70 ℃温度范围内发生突变，表明腐蚀机理发生变化。还分析了循环极化曲线的各个电位和电流密度参数随Cl^-浓度和温度的变化。点蚀转换电位E_{ptp}的出现表明被侵蚀后的铝合金表面的钝化是分步进行的，E_{ptp}随Cl^-浓度的增大逐渐负移。自腐蚀电流密度随温度的升高先增大再减小，而自腐蚀电位逐渐负移，均可归因于高温溶液中溶解氧减少的缘故。此外，也论证了自腐蚀电位和再钝化电位的差值$\Delta E_3(E_{corr}-E_{rep})$作为评价局部腐蚀发展程度标准的局限性。

关键词：7150铝合金 微量Cl^- 温度 循环极化曲线 电位参数
中图分类号：O646.6 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-4537(2016)02-0121-09

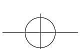
Effect of Trace Chloride and Temperature on Electrochemical Corrosion Behavior of 7150-T76 Al Alloy

SUN Qingqing[1,2,3], ZHOU Wenhui[1], XIE Yuehuang[2], DONG Pengxuan[2], CHEN Kanghua[2], CHEN Qiyuan[1]

1. Key Laboratory of Resource Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;
2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
3. School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette 47906, USA

Abstract: 3.5%(mass fraction) NaCl has been intensively used as an electrolyte for evaluating the corrosion behavior Al-alloys for decades due to the simulated sea water being close to the real service environment, particularly for the carrier-based aircrafts. But this medium has several limitations such as the lack of acid substances and the absence of pitting potentials in polarization curves for some alloys. According to Arrhenius equation, the corrosion rate is promoted by temperature. In fact, one of the most crucial factors in the corrosion of Al alloys is temperature which has a strong impact on the stability and properties of passive films. In the present work, the influence of trace

定稿日期：2015-03-24
基金项目：国家自然科学基金重点项目 (51134007) 和国家重大科研仪器设备研制专项项目 (51327902) 资助
作者简介：孙擎擎，男，1990年生，博士生
通讯作者：陈启元，E-mail：cqy@csu.edu.cn，研究方向为冶金物理化学
DOI：10.11902/1005.4537.2015.051



Cl^- and temperature on the electrochemical corrosion of 7150-T76 Al alloy was investigated by measurements of open circuit potentials (OCP) and cyclic polarization curves as well as observation of corrosion morphology. The results showed that the localized corrosion of 7150 Al alloy was promoted by the increase of Cl^- concentration and temperature. In the solutions with relatively low temperature and low chloride concentration, pitting corrosion was the main corrosion form, while for higher temperature and higher chloride concentration, the corrosion of the alloy gradually turned to be intergranular corrosion. The presence of pit transition potential E_{ptp} reflects a stepwise propagation of corrosion on very narrow fronts with a sequence of active tip-passive walls. OCP shifts to the negative direction with the increase of Cl^- concentration and temperature, respectively. Moreover, OCP decreased drastically with increasing temperature above 60 ℃, indicating the chan-ge of corrosion mechanism in the temperature range from 60 to 70 ℃. In the medium of 0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl, the free corrosion potential decreased, while the free corrosion current density increased firstly and then decreased with the increase of temperature due to less dissolved oxygen at higher temperatures. Differences between potential parameters such as $\Delta E_1(E_{pit}-E_{corr})$, ΔE_2 $(E_{corr}-E_{ptp})$ and $\Delta E_3(E_{corr}-E_{rep})$ were determined as criteria to assess localized corrosion. The value of $\Delta E_3(E_{corr}-E_{rep})$ increased linearly with the increase of Cl^- concentration. However, ΔE_3 showed a turning point at 70 ℃ because uniform corrosion occurred at 80 ℃ as deduced from corrosion morphology. It can be concluded that $\Delta E_3(E_{corr}-E_{rep})$ only increases linearly with the corrosion propagation at the first stage of localized corrosion.

Key words: 7150 Al alloy, trace Cl^-, temperature, cyclic polarization, potential parameter

1 前言

7150超高强铝合金具有较高的比强度和良好的韧性，广泛应用于航空航天领域[1]。然而该合金对局部腐蚀 (点蚀、晶间腐蚀以及剥落腐蚀) 较为敏感[2,3]。人们常常采取电化学手段快速表征合金的腐蚀性能，其中极化曲线是最常用、最有效的手段[4]。循环极化曲线是在极化曲线的基础上，到达终止电位后继续反向扫描回到初始电位。反扫过程中会出现一个类似于自腐蚀电位的电位，称为再钝化电位 E_{rep}，该电位对应电极表面的全面钝化。

研究人员常用3.5% (质量分数) NaCl溶液作为电化学腐蚀的介质。这一模拟海水的电介质与真实环境相差较小，尤其适用于研究舰载机结构材料的腐蚀。不过，由于该介质中Cl^-浓度较高，对某些合金而言，可能观察不到明显的点蚀电位 E_{pit}[5,6]。例如，7150超高强度铝合金在3.5%NaCl溶液中就没有出现 E_{pit}，故无法利用 E_{pit} 来比较不同热处理或微合金化的合金的腐蚀性能好坏。铝合金的 E_{pit} 对应第二相的溶解或晶界处氧化膜的击穿，是表征局部腐蚀的重要参数[7]。

反向扫描抵达 E_{rep} 之前，可能会出现电位的转折现象，该转折电位是点蚀转换电位 E_{ptp}。E_{ptp} 处的电流急剧下降，之后的电流趋于平缓，且表现出了Tafel线性关系，线性区的斜率已经被用来评价合金腐蚀敏感度。自1990年Yasuda等[8]提出 E_{ptp} 以来，直到最近才开始受到人们的关注。目前，E_{ptp} 的物理意义仍存在争议。Finšgar等[9]认为该电位处小孔并未停止生长，而是以逐渐降低的速率继续长大，直至 E_{rep} 处完全钝化。同时，有人认为 E_{ptp} 对应小的点蚀孔的首先钝化[8,10]，因此被他们称为"小孔钝化电位"。然而，根据IR积理论，坑底的电流密度和蚀坑的深度的乘积 (即 *ix* 积) 能反映坑内pH值的高低，对于某一特定合金，维持小孔继续生长的IR存在一临界值。因此，若返扫曲线出现转折现象，则小的点蚀坑的大小必须集中分布在某一尺寸，再钝化电位的存在，说明大的点蚀坑也必须集中分布在某一尺寸附近，这不符合真实的统计学规律。最近，研究人员[6,12]提出该电位的出现是由于在极化曲线返扫过程中点蚀坑底部出现了中间过渡态的氯氧化物，如 $Al(OH)Cl_2$ 和 $Al(OH)_2Cl$ 等，可以对点蚀坑起到微弱、短暂的致钝作用。很多文献发现 E_{ptp} 与样品表面取向、表面状态及pH值无关，甚至对6082-T6(Al-Si-Mg) 合金而言，该电位不随正扫终止电流的变化而变化[11-14]，故而被认为是一个特征电位。与 E_{pit} 类似，E_{ptp} 与lg[Cl^-]负相关[12,15]。

根据Arrhenius公式，腐蚀速率随着温度升高而增大。实际上，温度对钝化膜的组成和稳定性有重要影响。在含Cl^-中性介质中，温度升高，由于溶解

氧的降低抑制了阴极吸氧反应，自腐蚀电位逐渐负移[16]。Soltis等[17]发现高纯Al的E_{pit}在某一临界温度下随温度升高而缓慢变小，但在该临界点以上，点蚀电流随温度继续升高而剧烈地线性下降。前已述及，E_{rep}对应铝合金表面的全面钝化，其值以及与自腐蚀电位的差值是表征铝合金局部腐蚀发展程度的重要参数。局部腐蚀发展初期，(E_{corr}−E_{rep}) 的值越大，局部腐蚀发展的程度越大[11,14]。另外，E_{pit}和E_{corr}的差值 (E_{pit}−E_{corr}) 是表征局部腐蚀发生难易程度的重要参数。

本工作的目的即是探讨7150-T76铝合金在微量Cl^-溶液中的电化学腐蚀行为，研究温度对超高强铝合金的局部腐蚀速率和机理的影响，揭示电化学参数随温度和Cl^-浓度的变化规律，并试图找寻更适合铝合金腐蚀性能表征的介质体系。

2 实验方法

实验材料为东北轻合金有限责任公司提供的7150铝合金板材。固溶温度是480 ℃，先升温1 h至480 ℃后保温0.5 h；人工时效制度为双级时效T76 (120 ℃/24 h，空冷+160 ℃/8 h，水冷)。腐蚀测试面为轧制面侧面。采用线切割加工成15 mm×15 mm×8 mm的样品，打磨 (依次用400#，800#和1500#的金相砂纸)，抛光 (1 μm的Al_2O_3粉)，超声清洗 (依次为去离子水、乙醇、去离子水)，冷风吹干待用。

采用CHI 660C电化学工作站测量开路电位(OCP)-时间曲线与循环极化曲线。试样的电化学测试采取三电极体系，试样本身为工作电极，对电极为Pt片电极，参比电极是饱和甘汞电极 (SCE)。工作电极放入特制腐蚀电极槽中，该电极槽可以确保电极裸露面积为0.5 cm^2。为了探讨Cl^-的影响，电化学测试介质为室温下的0.1 mol/L Na_2SO_4+X mmol/L NaCl，其中0.1 mol/L Na_2SO_4溶液为支持电解质，X=0，20，50和100。选取0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl溶液作为探讨温度影响的实验介质，采用水浴恒温槽控制上述介质温度为30，40，50，60，70和80 ℃。搭建好体系后，立即进行OCP时间曲线测试，测试时间为3600 s。循环极化曲线扫描电位范围为−1.2~−0.2 V(*vs* SCE，下同)，从阴极起扫，扫描速率为1 mV/s。 所有的实验均在Faraday电笼中进行。用金相显微镜观察循环极化曲线测试后的样品腐蚀形貌。

3 结果与讨论

3.1 微量Cl^-的影响

3.1.1 OCP-时间曲线　图1是7150铝合金在含不同Cl^-浓度介质中的OCP-时间曲线。在支持电解质中，OCP最大，约为−0.38 V。添加20 mmol/L Cl^-后，OCP迅速下降至−0.57 V。继续升高Cl^-浓度，OCP继续下降但幅度不大，如50 mmol/L Cl^-对应−0.62 V，100 mmol/L Cl^-对应−0.64 V. 这说明Cl^-具有很强的侵蚀能力，即便含量很低时，也可破坏钝化膜的完整性，诱导OCP严重负移。另外，添加Cl^-后，OCP的振幅显著变大。

3.1.2 循环极化曲线　图2是7150铝合金在3.5%NaCl溶液中的循环极化曲线。可见，从图上观察不到明显的E_{pit}，这是由于合金在该介质中太容易发生点蚀，以至于E_{corr}和E_{pit}发生重合的缘故。图3是样品在含不同Cl^-浓度 (0，20，50和100 mmol/L) 介质中的循环极化曲线。在支持电介质中，正向扫描中的阳极极化曲线还没出现E_{pit}即开始返回，且E_{rep}高于E_{corr}；添加微量Cl^-后，可以观察到明显的E_{pit}，且E_{rep}低于E_{corr}。这说明在含Cl^-介质中，合金的局部腐蚀敏感性大大增加。另外，阴极极化电流和阳极极化电流均随Cl^-浓度的增加而增大。

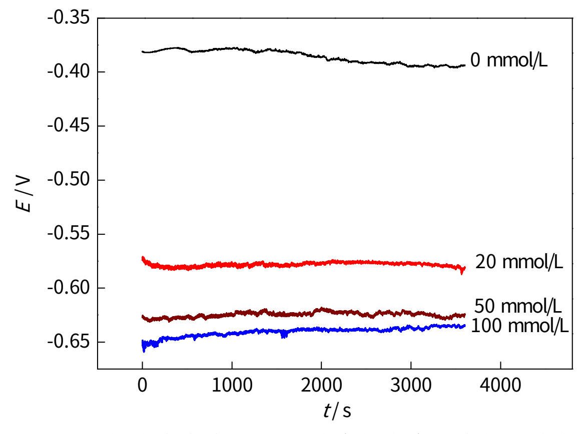


图1 7150铝合金在含不同Cl^-浓度的电介质中的开路电位-时间曲线

Fig.1 OCP *vs* time curves of 7150AA in electrolyte solutions containing different Cl^- concentrations

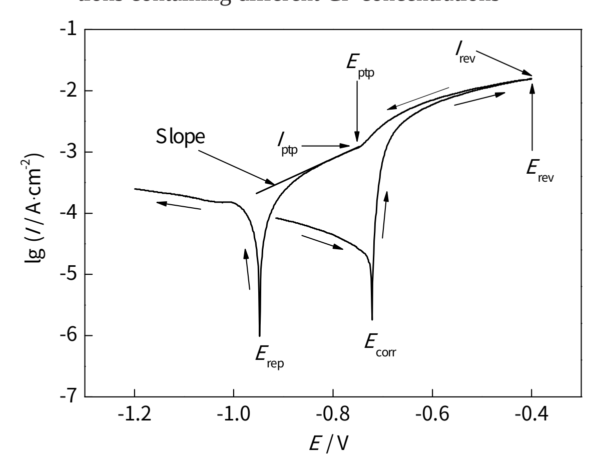


图2 7150铝合金在3.5%NaCl溶液中的循环极化曲线

Fig.2 Cyclic polarization curves of 7150AA in 3.5%NaCl solution

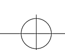


图4展示了样品自腐蚀电流密度I_{corr}，E_{rep}处的腐蚀电流密度I_{rep}，正向扫描终止电流密度I_{rev}，E_{pit}对应电流密度I_{pit}，E_{ptp}对应电流密度I_{ptp}以及线性极化电阻R_{corr}，R_{rep}随Cl^-浓度的变化情况。可见，随着Cl^-浓度的升高，上述电流密度均呈增大的趋势，线性极化电阻逐渐减小，说明样品的腐蚀速率随着Cl^-浓度的升高逐渐增大。I_{rep}远大于I_{corr}，而R_{rep}小于R_{corr}，说明阳极循环极化过程中对电极表面造成了较大损伤，氧化膜被破坏，导致前后的电流密度出现较大差异。这充分反映了Cl^-极易诱发局部腐蚀的特性。此外，I_{rev}，I_{pit}和I_{ptp}在不同Cl^-浓度下的大小关系为：$I_{rev}>I_{ptp}>I_{pit}$。

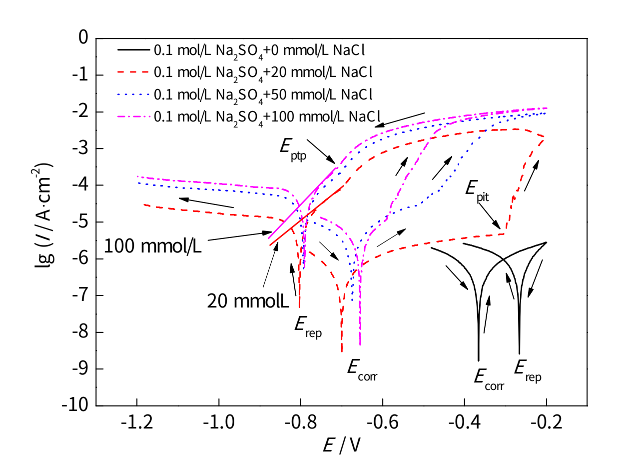


图3 7150铝合金在含不同Cl^-浓度的电介质中的循环极化曲线

Fig.3 Cyclic polarization curves of 7150AA as a function of Cl^- concentration

图5反映了循环极化曲线中的电位变化。图5a中，E_{corr}在加入20 mmol/L NaCl后迅速下降。根据混合电位耦合规律，这是由于加入Cl^-后阳极反应速率显著增大的缘故。Cl^-浓度继续增大至100 mmol/L的范围内，虽然阳极钝化电流更高，但由于Cl^-的侵蚀作用导致更多的Al基体裸露出来，增大了阴极反应速率，故而总的结果是E_{corr}缓慢上升。此外，E_{corr}的改变与电子得失反应的传递系数也有关。

图5b显示了E_{pit}随Cl^-浓度的变化。在支持电解质中，正向扫描终止电位(−0.2 V)之前并未出现E_{pit}。添加20 mmol/L NaCl后，出现了明显的E_{pit}，约−0.3 V。继续升高Cl^-浓度，E_{pit}进一步下降，说明局部腐蚀越来越容易发生。这与Soltis等[17]的研究结果一致。

图5c展示了E_{ptp}随Cl^-浓度的变化。Cicolin等[12]认为E_{ptp}是由于在极化曲线返扫过程中点蚀坑底部出现了中间过渡氯氧化物，如$Al(OH)Cl_2$和$Al(OH)_2Cl$

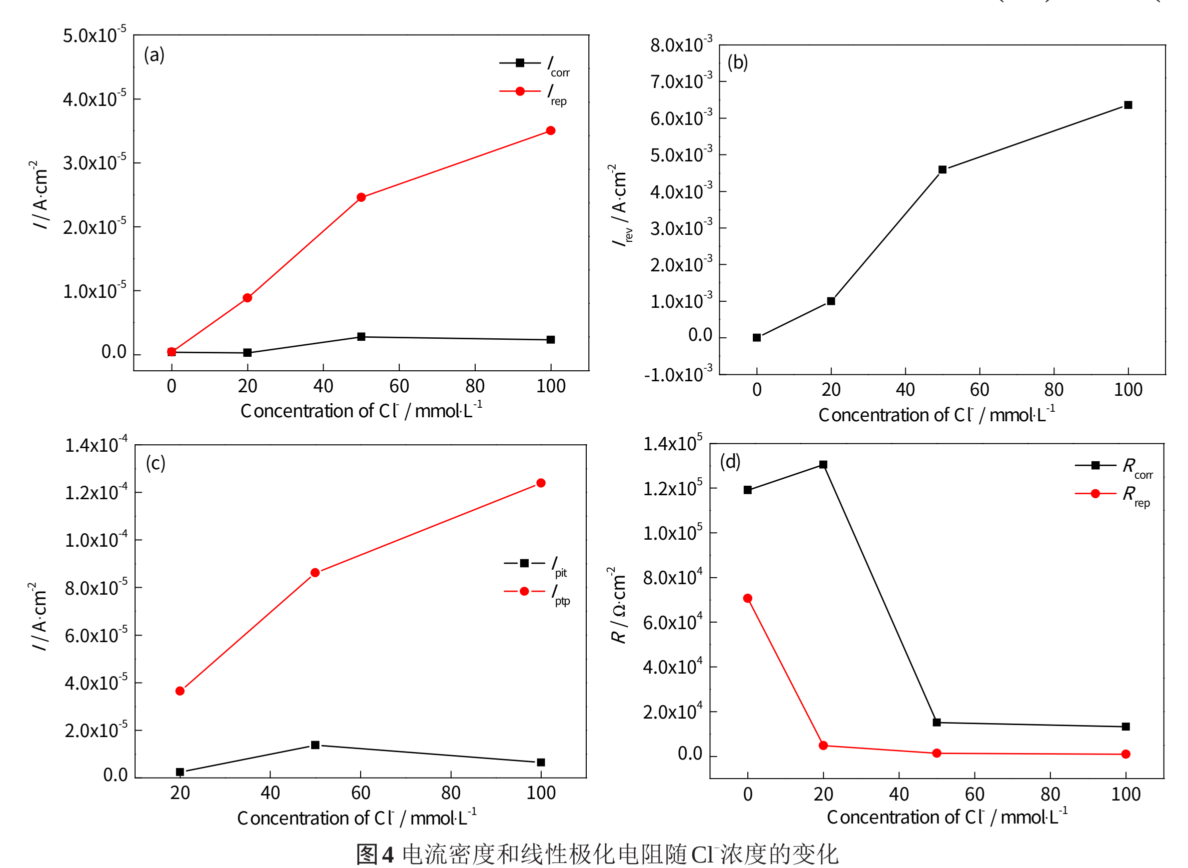


图4 电流密度和线性极化电阻随Cl^-浓度的变化

Fig.4 Corrosion current densities I_{corr} and I_{rep} (a), limit current density at reverse potential (b), current densities corresponding to E_{pit} and E_{ptp} (c), and linear polarization resistances R_{corr} and R_{rep} (d) of 7150AA as a function of Cl^- concentration

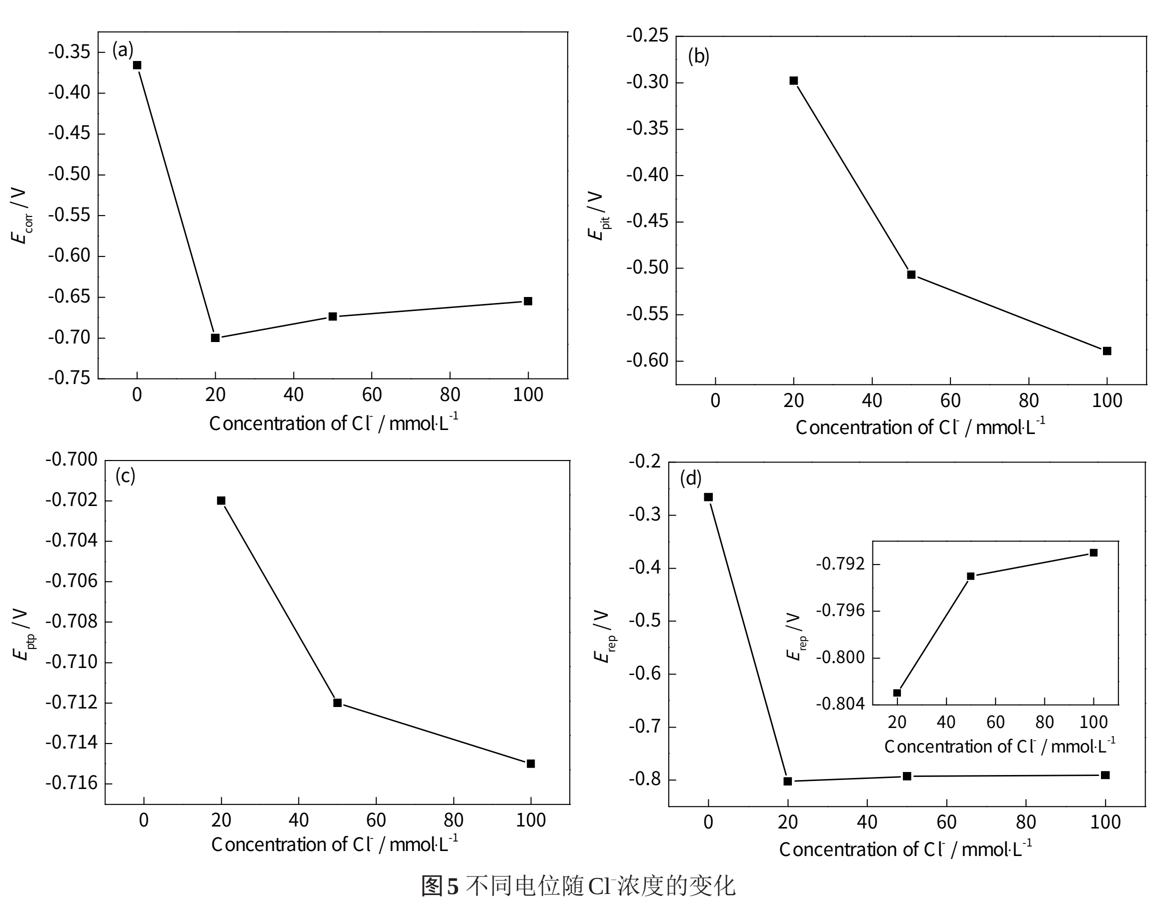


图5 不同电位随Cl^-浓度的变化

Fig.5 E_{corr} (a), E_{pit} (b), E_{ptp} (c), and E_{rep} (d) of cyclic polarization curves as a function of Cl^- concentration

等，这些中间产物层具有一定的钝化作用。与E_{pit}一样，铝合金在支持电介质中没有E_{ptp}。该值随Cl^-浓度的变化幅度不如E_{pit}大，但依旧可以观察到明显的变化趋势：从20 mmol/L对应的−0.702 V逐渐负移到100 mmol/L的−0.715 V。这与Pride等[15]的结果一致。此外，E_{ptp}后的极化曲线呈Tafel线性关系，线性区的斜率已被用来表征腐蚀的严重程度。文献[13]表明，6082-T6 (Al-Si-Mg) 合金在该处的斜率越大，腐蚀越严重。本文中Cl^-增大，斜率逐渐变大，腐蚀变得严重，这与文献[13]的结论一致。

图5d示出了E_{rep}的变化趋势。加入20 mmol/L Cl^-，E_{rep}从−0.266 V负移至−0.803 V，说明Cl^-具有极强的促进局部腐蚀发展的能力。继续升高Cl^-含量，电位虽有负移趋势，但基本趋于平稳。E_{corr}和E_{rep}的差值也是很有价值的表征参数，下面将予以阐述。

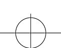
循环极化曲线中几个电位的差值 (如$\Delta E_1=E_{pit}-E_{corr}$，$\Delta E_2=E_{corr}-E_{ptp}$和$\Delta E_3=E_{corr}-E_{rep}$) 也是表征局部腐蚀的重要参数[11,14]。其中，ΔE_1表征钝化区间的大小，ΔE_2和ΔE_3表征样品的再钝化能力。ΔE_1越大，钝化区间越大；ΔE_2和ΔE_3越大，再钝化能力越小。必须指出的是，ΔE_3表征的是E_{corr}处和E_{rep}处的样品表面形貌的差异，差异越大，该值越大。故必须在局部腐蚀发展初期，ΔE_3和再钝化能力负相关这一规律才成立。ΔE_3作为表征局部腐蚀发展程度这一标准的局限性在下节温度对ΔE_3的影响中将详细探讨。

图6a中Cl^-浓度升高，ΔE_1逐渐变小，说明钝化区间逐渐缩小。可见，Cl^-浓度增大致使局部腐蚀更加容易发生。图6b和c表明，ΔE_2和ΔE_3随Cl^-浓度升高而逐渐增大，可见再钝化能力弱化，大、小点蚀坑的发展都呈增大趋势。

3.1.3 *腐蚀形貌*　图7展示了铝合金在含不同Cl^-浓度的介质中循环极化后的金相形貌。可见，铝合金在支持电解质中只发生了少量的点蚀，整个电极表面还是光亮的。添加20 mmol/L的Cl^-后，点蚀进一步扩大，且出现轻微的晶间腐蚀 (IGC)，部分表面已经变暗。继续加大Cl^-浓度，电极表面全部变暗，且出现大量的晶界腐蚀特征，点蚀坑也逐渐变大变多。腐蚀形貌观察表明，随着Cl^-浓度的增大，局部腐蚀的发生和发展更易进行，这与OCP-时间曲线以及循环极化曲线的结果一致。

3.2 温度的影响

3.2.1 OCP-时间曲线　图8反映了7150铝合金在0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl溶液中OCP随温度的变化趋势。显然，随着温度的增加，OCP逐渐负移，且60~70 ℃负移程度突然变大，这往往预示着腐蚀机理发生了变化，下面将要介绍的腐蚀形貌



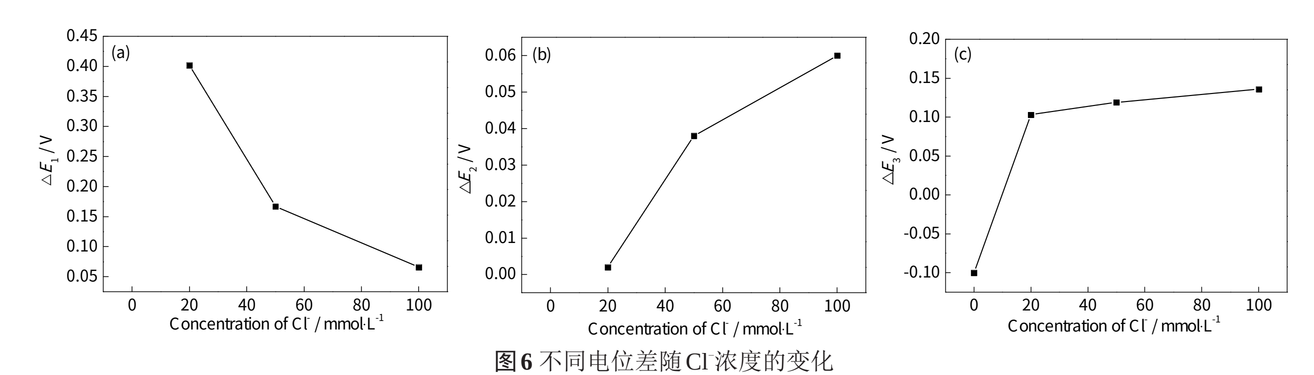


图6 不同电位差随Cl⁻浓度的变化

Fig.6 ΔE_1 (a), ΔE_2 (b) and ΔE_3 (c) as a function of Cl⁻ concentration

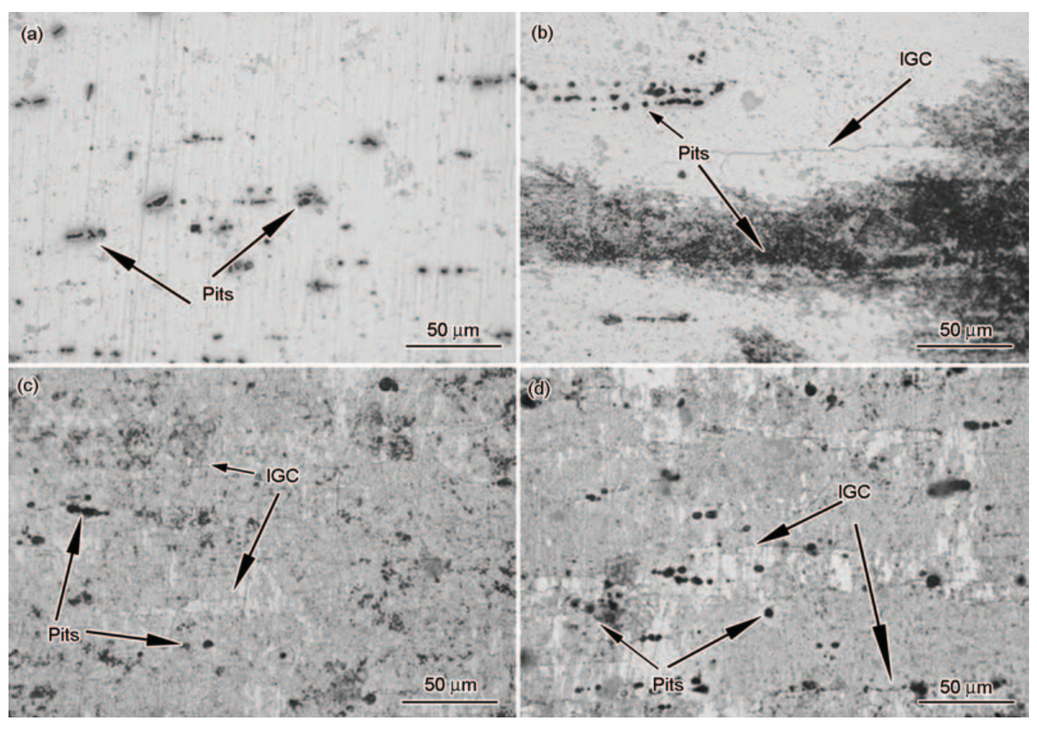


图7 铝合金试样在含不同Cl⁻浓度介质中循环极化后的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphologies of Al alloy specimens after cyclic polarization in electrolyte solutions with 0 mmol/L (a), 20 mmol/L (b), 50 mmol/L (c) and 100 mmol/L (d) Cl⁻

证实了这种猜想。此外，不同温度下的OCP表现也不同：当温度小于50 ℃时，OCP逐渐正移并趋于平衡；然而当温度大于50 ℃时，OCP先减小后增大，之后再趋于平稳。这是一个非常有趣的现象，可能的解释是：低温时钝化膜不会被破坏，且在该介质中致钝速率大于击穿速率，OCP逐渐上扬；高温下，铝合金浸入腐蚀介质中即遭迅速破坏，新裸露的合金面积越来越大 (腐蚀形貌表征揭示了晶界处的氧化膜被击穿，大量的晶界裸露出来)，导致OCP快速发生负移，随后修复速度又超过击穿速度导致OCP正移。另外，值得一提的是，在70和80℃下，浸入后200 s内，OCP并没有立即下降，这是由于钝化膜被击穿需要一定的时间。

3.2.2 循环极化曲线 图9为7150铝合金在不同温度下0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl溶液

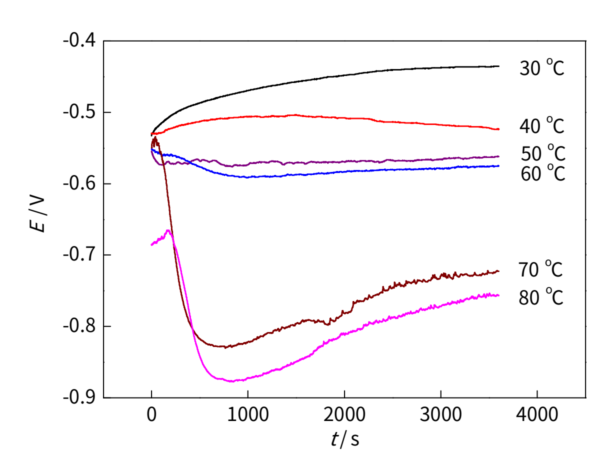
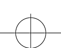


图8 7150铝合金在不同温度下的0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl溶液中的OCP-时间曲线

Fig.8 OCP *vs* time curves of 7150AA in 0.1 mol/L Na_2SO_4 + 1 mmol/L NaCl solution at different temperatures



中的循环极化曲线。由于Cl⁻浓度过低，低温下在−1.2~−0.2 V的电位区间内观察不到明显的E_{pit}；只有在70或80 ℃的条件下方可观察到典型的E_{pit}，80 ℃的E_{pit}更负且其相应的电流密度更大。另外，阴极极化电流和阳极极化电流也随温度升高发生变化。然而，此图最明显的变化莫过于两个向下尖峰的相对位置的变化，即E_{corr}和E_{rep}的相对大小变化情况，将在下节详细说明。

与20 mmol/L浓度的Cl⁻中的循环极化曲线不同，在如此之低的Cl⁻浓度下并未看到比较明显的E_{ptp}。可见，与E_{pit}类似，E_{ptp}也是需要一定的介质种类和浓度才能够观测到。

图10反映了I_{corr}，I_{rep}，I_{rev}以及R_{corr}和R_{rep}随温度的变化趋势。可见，在自腐蚀状态下，腐蚀速率随温度的升高先增大后减小。这是因为当温度达到70 ℃以上后，溶解氧的减少大大抑制了阴极分支的反应，从而导致自腐蚀电流在60~70 ℃的温度区间内骤减，线性极化电阻在上述温度区间内陡增。然而，若施加极化电位给样品，从逐渐变大的I_{rev}推断：循环极化后的样品腐蚀程度随温度升高而逐渐增大。下文的腐蚀形貌观察证明了这一点。

图11是电位和电位差随温度的变化曲线。E_{corr}是一个混合电位，并不是一个热力学参数，它是由阴极反应和阳极反应耦合得到的一个电位，受阴阳两极反应的影响。比如，当阴极反应变快时，根据混合电位理论，E_{corr}往阳极方向移动；当阳极反应加快时，E_{corr}向阴极方向移动。因此，E_{corr}不能够作为一个评价腐蚀敏感性的参数，即不能简单地认为E_{corr}越负，合金越不耐腐蚀。曹楚南[4]认为用自腐蚀电位评价铝合金腐蚀的理由在于：对于有钝化膜的金属，当膜被破坏后，裸露的金属使E_{corr}发生负移。但必须考虑该结论适用条件。从图11a可以看出，E_{corr}随温度升高而降低，这是由于高温下含量较少的溶解氧抑制了阴极氧还原速率，同时高温加快了阳极反应的缘故。需要指出的是，在60~70 ℃之间，E_{corr}突然大幅下降，这与开路电位的测试结果一致。

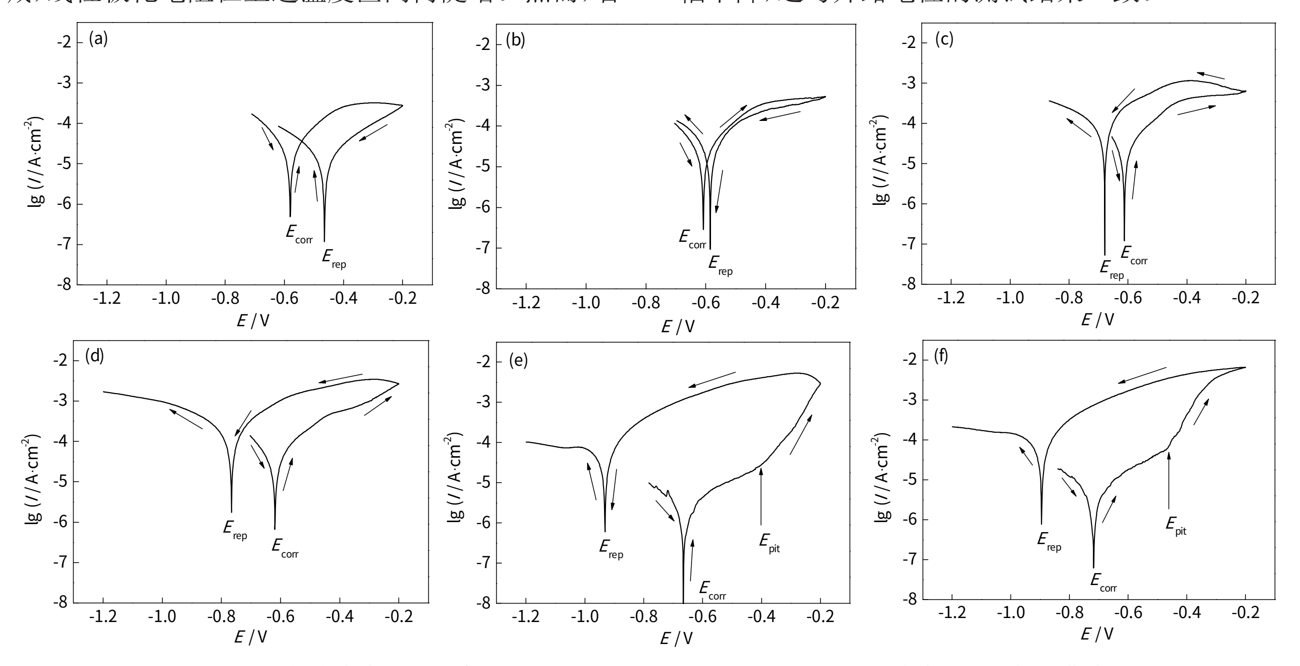


图9 7150铝合金在不同温度下的0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl溶液中的循环极化曲线

Fig.9 Cyclic polarization curves of 7150AA in 0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl solution at 30 ℃ (a), 40 ℃ (b), 50 ℃ (c), 60 ℃ (d), 70 ℃ (e) and 80 ℃ (f)

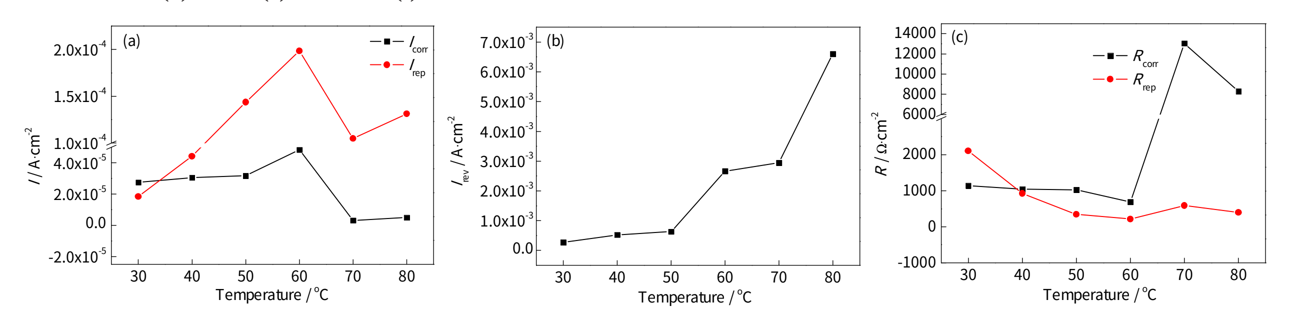


图10 电流密度和线性极化电阻随温度的变化

Fig.10 I_{corr} and I_{rep} (a), I_{rev} (b) and R_{corr} and R_{rep} (c) of 7150AA as a function of temperature

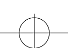


图11b展示了E_{rep}的变化，值得注意的是，该电位并不是随温度升高而线性下降的，而是在70 ℃处出现了转折点。另外，ΔE_3随温度的升高首先逐渐增大，然后同样在70 ℃处出现了转折。从图12的腐蚀形貌可以看出，温度升高，点蚀和晶间腐蚀均增多，即局部腐蚀发展程度逐渐扩大。因此，转折点的出现，说明了ΔE_3作为评价局部腐蚀发展程度的判据是有局限的。本课题组前期研究已经表明：若合金发生完全的均匀腐蚀，ΔE_3的值等于零。而且，ΔE_3并不与腐蚀百分比 (F_{corr}) 负相关，而是与$|50\%-F_{corr}|$呈负相关关系。可见，许多文献在没有分析腐蚀形貌的情况下直接对比ΔE_3来评价局部腐蚀是不够严谨的。

3.2.3 *腐蚀形貌* 图12是铝合金在不同温度下的循环极化表征后的金相腐蚀形貌。可见，从30~80 ℃，局部腐蚀呈越发严重的态势。低温下的局部腐蚀形式主要是点蚀，从图12a'得到证实。粗大的点蚀坑在50 ℃开始出现，并在60 ℃继续增多。和60 ℃相比，70 ℃下粗大的点蚀坑并没有显著增多，但该温度下开始发生严重的晶间腐蚀，见图12e'。这说明，腐蚀机理在60~70 ℃之间出现重大变化，与前文中OCP和E_{corr}在该温度区间的突然剧烈下降相互印证。结合研究对象的金相微观组织，可知晶间腐蚀首先在再结晶晶粒的晶界处发生发展。这是因为再结晶晶界为大角度晶界，不稳定。此外，7150-T76铝合金的晶界析出相，即η相为粗大不连

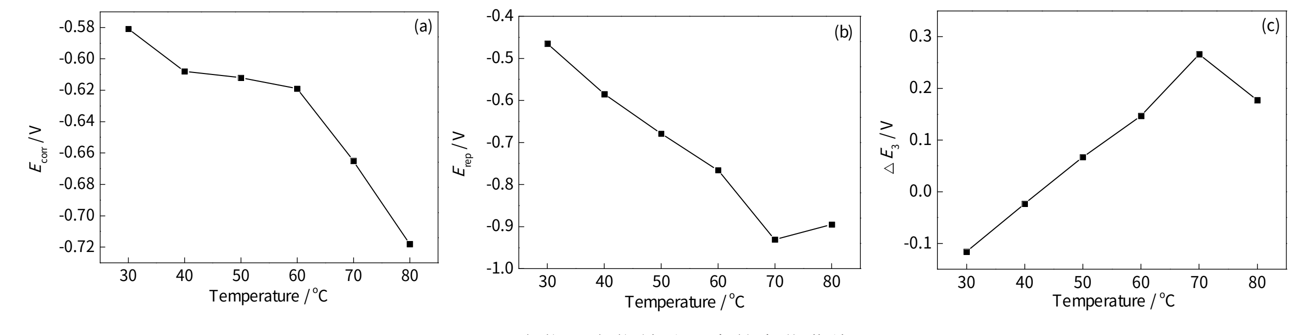


图11 电位及电位差随温度的变化曲线

Fig.11 E_{corr} (a), E_{rep} (b) and ΔE_3 (c) of cyclic polarization curves as a function of temperature

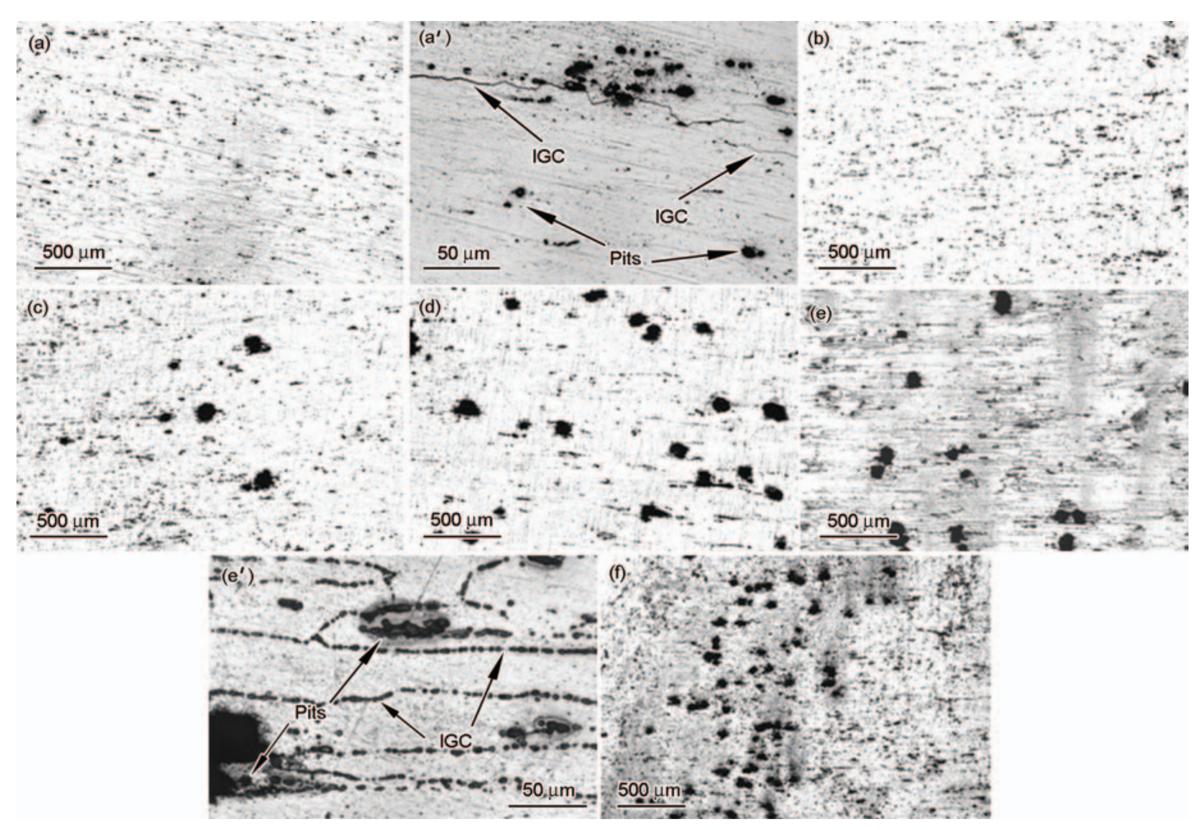


图12 7150铝合金在不同温度下的0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl溶液中循环极化后的腐蚀形貌

Fig.12 Corrosion morphologies of 7150AA after cyclic polarization in 0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl solution at 30 ℃ (a, a'), 40 ℃ (b), 50 ℃ (c), 60 ℃ (d), 70 ℃ (e, e') and 80 ℃ (f)

续分布[18]，因此，从图12e'中的晶界上可以看到一个个孤立的点蚀坑。可见，微观组织和腐蚀机理之间的关系非常密切。

4 结论

(1) 随着Cl^-浓度增大，7150铝合金的OCP逐渐负移，循环极化曲线的阳极极化电流和阴极极化电流均增大，说明铝合金腐蚀速率逐渐增大。Cl^-浓度较低时，可以观察到明显的点蚀电位E_{pit}，且随Cl^-浓度增大逐渐负移。$\Delta E_1(E_{pit}-E_{corr})$随$Cl^-$浓度增大而减小，说明样品钝化区间的缩小，局部腐蚀更易发生。$\Delta E_2(E_{corr}-E_{ptp})$和$\Delta E_3(E_{corr}-E_{rep})$随$Cl^-$浓度增大而增大，说明7150铝合金表面再钝化能力逐渐减弱，局部腐蚀发展程度逐渐增大。

(2) 点蚀转换电位E_{ptp}对应点蚀坑底部Al的氯氧化物的生成，说明"活性位点-钝化膜"的钝化是分步进行的，该值随Cl^-浓度升高发生负移。7150铝合金的E_{ptp}在0.1 mol/L Na_2SO_4+1 mmol/L NaCl溶液中没有出现，说明Cl^-浓度须高于某一下限才能观测到该电位。

(3) 温度升高，I_{rev}逐渐增大，循环极化后的7150铝合金表面腐蚀越来越严重。然而，ΔE_3随温度升高先增大后减小，并非随局部腐蚀的扩展而单调变大，这说明ΔE_3作为评价7150铝合金局部腐蚀发展程度的判据具有一定的局限性。

(4) 在60~70 ℃的温度区间内，7150铝合金的OCP和E_{corr}发生大幅度负移。另外，自腐蚀电流密度和单位面积上的线性极化电阻随温度的变化趋势分别在70 ℃时出现了拐点。结合腐蚀形貌观察可知，7150铝合金在60~70 ℃的温度段内腐蚀机理发生了变化：晶间腐蚀取代点蚀，成为高温段的主要局部腐蚀形式。晶间腐蚀主要表现为晶界上孤立的点蚀坑，与不连续的晶界微观组织对应。

参考文献

[1] Heinz A, Haszler A, Keidel C, et al. Recent development in aluminium alloys for aerospace applications [J]. Mater. Sci. Eng., 2000, A280(1): 102

[2] Chen K H, Liu H W, Liu Y Z. Effect of promotively-solutionizing heat treatment on the mechanical properties and fracture behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. Acta Metall. Sin., 2001, 37(1): 29
(陈康华, 刘红卫, 刘允中. 强化固溶对Al-Zn-Mg-Cu合金力学性能和断裂行为的影响 [J]. 金属学报, 2001, 37(1): 29)

[3] Zhang X M, Li P H, Liu S D, et al. Effect of retrogression time on intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2008, 18(10): 1795
(张新明, 李鹏辉, 刘胜胆等. 回归时间对7050铝合金晶间腐蚀性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1795)

[4] Cao C N. Principles of Corrosion Electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 276
(曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 276)

[5] Wloka J, Virtanen S. Influence of scandium on the pitting behaviour of Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. Acta Mater., 2007, 55(19): 6666

[6] Sun Q Q, Dong P X, Sun R J, et al. Effect of ageing process on electrochemical corrosion property of Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu aluminium alloy [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2015, 25(4): 866
(孙擎擎, 董朋轩, 孙睿吉等. 时效制度对挤压Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu铝合金电化学腐蚀性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 866)

[7] Meng Q, Frankel G. Effect of Cu content on corrosion behavior of 7xxx series aluminum alloys [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(5): B271

[8] Yasuda M, Weinberg F, Tromans D. Pitting corrosion of Al and Al-Cu single crystals [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(12): 3708

[9] Finšgar M, Milošev I. Corrosion behaviour of stainless steels in aqueous solutions of methanesulfonic acid [J]. Corros. Sci., 2010, 52(7): 2430

[10] Pickering H W. On the roles of corrosion products in local cell processes [J]. Corrosion, 1986, 42(3): 125

[11] Trueba M, Trasatti S P. Study of Al alloy corrosion in neutral NaCl by the pitting scan technique [J]. Mater. Chem. Phys., 2010, 121(3): 523

[12] Cicolin D, Trueba M, Trasatti S. Effect of chloride concentration, pH and dissolved oxygen, on the repassivation of 6082-T6 Al alloy [J]. Electrochim. Acta, 2014, 124: 27

[13] Comotti I M, Trueba M, Trasatti S P. The pit transition potential in the repassivation of aluminium alloys [J]. Surf. Interface Anal., 2013, 45(10): 1575

[14] Trdan U, Grum J. Evaluation of corrosion resistance of AA6082-T651 aluminium alloy after laser shock peening by means of cyclic polarisation and EIS methods [J]. Corros. Sci., 2012, 59: 324

[15] Pride S, Scully J, Hudson J. Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(11): 3028

[16] Ezuber H, El-Houd A, El-Shawesh F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater [J]. Mater. Des., 2008, 29(4): 801

[17] Soltis J, Laycock N, Krouse D. Temperature dependence of the pitting potential of high purity aluminium in chloride containing solutions [J]. Corros. Sci., 2011, 53(1): 7

[18] Li J F, Birbilis N, Li C X, et al. Influence of retrogression temperature and time on the mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of aluminium alloy AA7150 [J]. Mater. Charact., 2009, 60(11): 1334

